Ueber die

Einwirkung von Cyankalium

auf die

Chlorcrotonsäuren

dargestellt aus

Butylchloral und Acetessigester.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

UNIVERSITÄT FREIBURG IM BREISGAU

VON

C. KIPP

AUS UNNA (WESTFALEN).

FREIBURG i. B.

UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI VON CHR. LEHMANN.

1883.

Seiner lieben Mutter

in

dankbarer Verehrung

gewidmet

vom

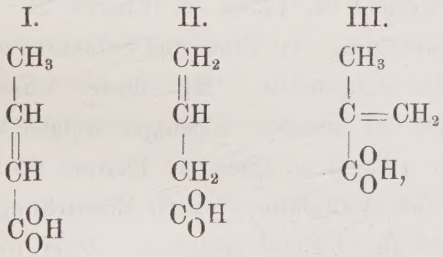
Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

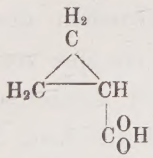
https://archive.org/details/IA41550801_0080

Schon seit Jahren sind über die Gesetzmässigkeiten, welche für die Einführung von Cyangruppen in halogenisirte sogenannte ungesättigte Verbindungen gelten, Studien im hiesigen Laboratorium angestellt worden. Zu diesen gehören auch die über die Einwirkung von Cyankalium auf die Chlorcrotonsäuren.

Entsprechend den drei isomeren Crotonsäuren:



— Die vierte theoretisch mögliche von der Structur



ist bis jetzt noch nicht dargestellt. —

hat man drei Gruppen von Monochlorsubstitutionsprodukten: „Die Monochlorcrotonsäuren, die Monochlorisocrotonsäuren und die Monochlormethacryl-

säuren“ zu unterscheiden. Von den acht hiernach theoretisch möglichen Chlorverbindungen der Formel $C_4H_5ClO_2$ sind vier (resp. 3) bekannt, und vielleicht sind auch nicht mehr darstellbar, da das Chlor die Eigenschaft hat, sich mit Vorliebe an das mit den wenigsten Wasserstoffatomen verbundene Kohlenstoffatom anzulagern.

Eine Chlormetacrylsäure wurde von Frankland und Duppa (Annal. f. Chem. u. Pharm. 136, 12) aus dem Dimethoxalsäureäthylester durch Behandeln mit Phosphortrichlorid gewonnen, dieselbe ist bisher noch wenig untersucht und auch ihr Verhalten bei der Einwirkung von Cyankalium ist noch nicht studirt.

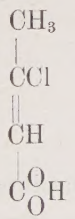
Eine, von der festen Crotonsäure I. derivirende Monochlorverbindung ist unzweifelhaft die von Pinner und Krämer (Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 158. S. 51) durch Einwirkung von Zink und Salzsäure aus Trichlorbuttersäure dargestellte. Mit dieser Chlorcrotonsäure identisch ist offenbar diejenige, welche Wallach und Böhringer (Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 173 S. 301) in Form des Aethyläthers durch Einwirkung von Cyankalium auf Butylchloral erhielten. Zwei weitere Monochlorcrotonsäuren erhielt Geuther (Journal f. pract. Chem. 1871. 431) beim Behandeln des Acetessigäthers mit Phosphorpentachlorid; die eine von diesen ist das Monosubstitutionsprodukt der Isocrotonsäure und wurde von Claus und Lischke (Berl. chem. Ber. 14, 1089) durch Umsetzen mit Cyankalium und Verseifen der erhaltenen Cyanverbindung in die Itaconsäure übergeführt. Die Constitution der Isocrotonsäure, über welche man mit Hülfe der Kalischmelze keinen Aufschluss erzielen konnte,

wurde dadurch nachgewiesen, dass die Isocrotonsäure beim Erhitzen über ihren Siedepunkt in die feste Crotonsäure übergeht.

Die zweite aus Acetessigester entstehende Säure von der Formel $C_4H_5ClO_2$ ist bald für identisch bald für verschieden von der zuerst erwähnten Chlorcrotonsäure aus Butylchloral gehalten worden, der sie in ihren Eigenschaften sehr nahe steht (Journal f. pract. Chem. 1871. 431) (Chem. Gesellschaft Berlin 4. 731. Annal. d. Chem. u. Pharm. 164. 97).

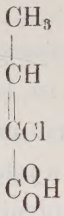
Es sind beides starke Säuren, welche die kohlensauren Salze zersetzen. Beide bilden lange farblose stark lichtbrechende nadel- oder säulenförmige monokline Krystalle. Beide sublimiren und sind mit Wasserdämpfen flüchtig. Ihr Schmelzpunkt wird verschieden angegeben und zwar differirend zwischen 94° C und 100° C, während der Siedepunkt 206—211° C wieder für beide gilt. Mit Kalilauge gekocht, gibt die aus Acetessigester dargestellte Säure Tetrolsäure, welche man aus der Butylchloralchlorcrotonsäure bis jetzt nicht hat erhalten können.

Ihrer Entstehung aus Acetessigester nach kann die eine wohl nur die Structur:



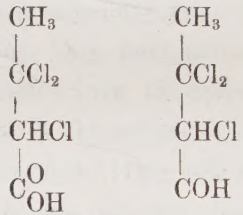
haben, weshalb sie als β Chlorcrotonsäure zu bezeichnen ist. Für die andere aus Butylchloral muss demnach,

wenn beide identisch sind, auch diese Structur, oder, wenn sie verschieden sind, die Structur:

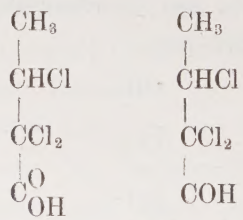


angenommen werden. Beide Formeln stimmen für die Bildung aus Trichlorbuttersäure wie aus Butylchloral, denen dann entweder die Formeln:

Trichlorbuttersäure: Butylchloral:



oder, wenn für die Säure aus Butylchloral die zweite Structur gilt, die Formeln:



zukommen. Zur Unterscheidung von der β Chlorcrotonsäure wird im Folgenden die Chlorcrotonsäure aus Butylchloral als α Chlorcrotonsäure bezeichnet werden. Gewiss wird eine verschiedene Lage des Chloratoms im

Molekül dieser Säuren auch ein verschiedenes Verhalten derselben bedingen; und zur Entscheidung dieser Frage nach der Identität oder Verschiedenheit der beiden Säuren schien nun das Studium der Einwirkung von Cyankalium auf diese Säuren besonders geeignet.

Bei den Untersuchungen über die Umsetzung von Cyankalium mit Monochlorcrotonsäure erhielten Claus und Beuttel (Berl. chem. Ber. 9, 223) neben einer dreibasischen Säure, der Tricarballylsäure, eine zweibasische Säure, welche Claus und D. von Wasowicz (Berl. chem. Ber. 10, 822) als eine neue Isomere der Ita-, Citra- u. Mesaconsäure erkannten und mit dem Namen Crotaconsäure belegt haben. Um nun über die Structur dieser Säure womöglich nähere Aufklärung zu erhalten und zugleich zu ermitteln, ob die aus Butylchloral und aus Acetessigester erhaltenen Chlorcrotonsäuren unter sich identisch oder nur isomer sind, übernahm ich auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. Claus die hierauf bezüglichen Arbeiten.

Darstellung der Monochlorcrotonsäure aus Butylchloral.

α Chlorcrotonsäure.

Zur Darstellung dieser Monochlorcrotonsäure wurde das Verfahren von Wallach und Böhringer (Annal. d. Chem. u. Pharm. B. 173 S. 301) mit den von Professor Claus (Berl. chem. Ber. 10, 822) eingeführten Verbesserungen angewandt.

Cyankalium (2 Mol.) wurde mit der gleichen Menge Weingeist zu einem Brei verrieben und nach und nach in ein Gemenge von zwei Theilen Butylchloral (1 Mol.) und einem Theile Weingeist eingetragen. Da die Einwirkung unter Wärmeentwickelung vor sich geht, so muss die Operation in einer Kältemischung vorgenommen werden. Das Gemenge lässt man unter häufigem Umschütteln einen Tag stehen und löst dann das ausgefallene Chlorkalium durch Zusatz von Wasser, wodurch der gebildete Monochlorcrotonsäureester abgeschieden wird. Letzterer wurde mit Kaliumcarbonat neutralisirt und zur Reinigung mit Wasserdämpfen destillirt. Aus dem Ester erhält man auf die gewöhnliche Weise durch Verseifen mit Kalilauge, Zersetzen mit überschüssiger Schwefelsäure und Ausschütteln mit Aether die Monochlorcrotonsäure, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

Darstellung der Monochlorcrotonsäure aus Acetessigester.

β Chlorcrotonsäure.

Zur Gewinnung der Monochlorcrotonsäure aus Acetessigester befolgte ich die Methode von Geuther (Journal f. prakt. Chemie 1871. 431) mit einigen kleinen Abänderungen, die sich bei der wiederholten Darstellung als praktisch erwiesen.

Phosphorpentachlorid (2 Mol.) wird in kleinen Portionen in Acetessigester (1 Mol.) eingetragen: der letztere befindet sich, um einem Verlust an Substanz durch Verkohlen vorzubeugen, in einem von einer Kältemischung umgebenen Kolben. Nachdem für gute Mischung der Stoffe Sorge getragen ist, lässt man den Kolben bis zur völligen Beendigung der Reaktion, und dazu sind einige Tage nöthig, stehen, da beim Beschleunigen derselben durch Erwärmen stets ein Verlust durch Verkohlen eintritt, und giesst dann die dunkelgefärbte Flüssigkeit vorsichtig in eine reichliche Menge Wasser, wodurch die gebildeten Chloride in die entsprechenden Säuren übergeführt werden.

In der so erhaltenen Flüssigkeit befindet sich neben der β Chlorcrotonsäure noch die Chlorisocrotonsäure, sowie in geringen Mengen auch die Aethylester beider Säuren. Um diese Produkte von einander zu trennen, unterwirft man das Gemenge der Destillation mit Wasser-

dämpfen. Zuerst gehen die Ester über: Sobald das Destillat sich milchig zu trüben beginnt, wechselt man die Vorlage, denn die milchige Trübung wird durch das Ausscheiden der Chlorisocrotonsäure hervorgerufen, die mit den Wasserdämpfen überdestillirt und sich in langen weissen Nadeln im Kühler absetzt. Nach dem Abdestilliren derselben enthält der Rückstand nur noch β Chlorcrotonsäure.

Da es sich nicht lohnt, die Aethylester durch fraktionirte Destillation zu trennen, so verseift man dieselben am besten, und unterwirft die Säuren zusammen mit der erhaltenen Chlorisocrotonsäure, die in der Regel etwas mitübergerissene β Chlorcrotonsäure enthält, nochmals der Destillation mit Wasserdämpfen.

Die filtrirten Destillationsrückstände werden mehrere Mal mit Aether ausgezogen, und nachdem der Aether zum grössten Theile abdestillirt ist, bringt man die concentrirte Lösung langsam zur Krystallisation. Die β Chlorcrotonsäure scheidet sich aus ihren concentrirten heissen Lösungen blättrig und aus verdünnten kalten Lösungen in langen Nadeln aus. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder auch durch Sublimation gereinigt: Die Ausbeuten waren leider geringe, da sich bei diesem Verfahren vorzugsweise Chlorisocrotonsäure bildet.

Einwirkung von Cyankalium auf α und β Chlorcrotonsäure.

Die Versuche von Beuttel, D. von Wasowicz und Lischke haben ergeben, dass bei dem Zusammenbringen von concentrirter wässeriger Cyankaliumlösung mit genau durch Kalilauge neutralisirter wässeriger Chlorcrotonsäure keine Einwirkung erfolgt. Indess wollte ich es doch nicht unversucht lassen, ob nicht vielleicht durch directe Behandlung der freien Säuren mit Cyankalium neben der Bildung von Kalisalz zugleich ein Austausch des Chloratoms gegen die Nitrilgruppe bewirkt werden könne. Je ein Molekül α und β Chlorcrotonsäure (je 5 Grms) wurden daher in Alcohol gelöst und zu diesen Lösungen liess ich je 2 Moleküle Cyankalium (je 4 Grms) in concentrirter wässeriger Lösung tropfenweise zufliessen. Es trat sofort eine starke Blausäureentwickelung ein, und aus den völlig klaren Flüssigkeiten schieden sich nach dem Einengen schöne weisse glänzende Krystalle aus, die sich aber bei der Untersuchung als die Kalisalze der unveränderten Säuren charakterisirten.

Die Vermuthung lag nun nahe, dass durch Einschliessen und Erwärmen in Röhren ein Erfolg erzielt werden könne. So wurden denn zwei Röhren mit dem Gemisch aus den Säuren und fein pulverisirtem Cyankalium beschickt und die nöthigen Mengen Wasser und Alcohol, in dünnwandige Röhrchen eingeschmolzen, hinzugebracht,

weil sonst die starke Blausäureentwickelung beim Zuschmelzen der Röhren lästig und hindernd gewesen wäre. Als nach achtstündigem Kochen im mit Kochsalz versetzten Wasserbade die Röhren geöffnet wurden, zeigte sich kein Druck, wohl aber Geruch nach Blausäure. Die Flüssigkeiten hatten sich dunkelbraun gefärbt, sie wurden filtrirt und zur Krystallisation eingeengt, wobei es sich herausstellte, dass sich wiederum nur die Kalisalze der unveränderten gechlorten Säuren neben Blausäure und deren das ganze Produkt braunfärbenden Umsetzungsprodukten gebildet hatten.

Nunmehr ging ich auch zu der von Beuttel, Liscke und von Wasowicz mit Erfolg angewandten Methode über, die in der Einwirkung von Cyankalium auf den Aethylester dieser Säuren besteht.

Den *α* Monochlorcrotonsäureester erhält man, wie oben angeführt, direkt aus dem Butylchloral, er wird mit Chlorcalcium getrocknet und durch fraktionirte Destillation rein gewonnen. Er siedet bei 177° C. (uncorr.).

Den *β* Monochlorcrotonsäureester bereitete ich auf die gewöhnliche Weise durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine absolut alkoholische Lösung von *β* Chlorcrotonsäure. Die gesättigte Lösung lässt man am besten einige Tage bei mittlerer Temperatur

stehen, wodurch die Umsetzung eine möglichst vollkommene wird; darauf wird das Ganze mit verdünnter Kalicarbonatlösung bis zur neutralen Reaction versetzt und der nun abgeschiedene Ester nach dem Trocknen mit Chlorcalcium durch fraktionirte Destillation gereinigt. Der Ester bildet eine klare, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 176—177° C. (uncorr.) siedet, und denselben angenehmen, obstartigen Geruch besitzt, der auch dem aus Butylchloral dargestellten α Monochlorcrotonsäureester eigenthümlich ist.

Einwirkung von Cyankalium auf α Monochlorcrotonsäureaethylester.

Bei diesen Versuchen wurde das von Professor Claus und D. von Wasowicz angegebene Verfahren in Anwendung gebracht.

Je 60 Grms. α Chlorcrotonsäureester werden in eine concentrirte wässerige Lösung von 54 Grms. Cyankalium eingetragen und dieser Mischung wird soviel Alkohol zugesetzt, dass eine vollständig klare Lösung entsteht. Schon nach einer Stunde beginnt sich regelmässig die Flüssigkeit gelb zu färben, zeigt eine schwache Trübung und entwickelt Geruch von Blausäure. Nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit dunkelbraun und am Boden des Gefässes hat sich ein starker Niederschlag von Chlorkalium abgesetzt. Eine herausgenommene Probe zeigt auf Zusatz von Wasser noch Trübung, ein Zeichen, dass noch unzersetzter Ester vorhanden ist. Ja selbst nach 14-tägigem Stehen ist diese Trübung noch wahrzunehmen. In der Folge fand ich jedoch, und das stimmt mit den früheren Angaben von Claus und Wasowicz (Berl. chem. Ber. 10, 760) überein, dass die Umsetzung eine raschere und vollkommenere ist, wenn man nur kleinere Portionen auf einander einwirken lässt. Die vom Chlorkalium abfiltrirten alkoholischen Flüssigkeiten wurden dann immer auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Trockene eingedampft, wobei stets ein bemerkbarer Ammoniakgeruch

entwickelt wird, der wohl als eine Folge einer im geringen Maasse stattfindenden Verseifung der eingeführten Cyangruppe anzusehen ist. Aus der braunen fein pulverisirten Masse hoffte ich durch Kochen mit absolutem Alkohol und Fällen mit Aether das gebildete cyancrotonsaure Kali rein zu erhalten. Als aber nach Anwendung eines Liters absoluten Alkohols nicht einmal ein halber Gramm reiner Substanz gewonnen wurde, unterliess ich die Reinigung und brachte das rohe Kalisalz gleich zur Verseifung. Die Hälfte des erhaltenen rohen cyancrotonsauren Kalis wurde mit Kalilauge in alkoholisch wässeriger Lösung am Rückflusskühler so lange gekocht, bis die Ammoniakentwickelung völlig aufgehört hatte, was etwa nach vier Tagen erreicht war. Die mit Schwefelsäure neutralisirte und dann eingeengte Flüssigkeit wurde mit einer Mischung von zwei Theilen Schwefelsäure und einem Theile Wasser im Ueberschuss versetzt und mit Aether solange ausgeschüttelt, bis der zuletzt angewandte Aether vollkommen farblos erschien. Nach dem Abdestilliren und Abdunsten hinterliessen diese ätherischen Lösungen braun gefärbte, stark sauer reagirende Syrupe, in denen sich nach einigem Stehen kleine, gelbliche Krystallaggregate drusenartig bildeten, deren Menge sich nach und nach vermehrte. Dieselben wurden durch Abpressen zwischen Filtrirpapier von der ihnen anhaftenden Schmiere befreit, und zeigten in dieser rohen Form den Schmelzpunkt bei 190° C. Beim Bestimmen desselben bemerkte ich, dass sich in dem oberen, kälteren Theil des Schmelzpunktsbestimmungsröhrchens ein weisser Anflug ansetzte, der, wie die Untersuchung mit der Lupe

ergab, aus feinen nadelförmigen Kryställchen bestand. Eine kleine Probe der Säure versuchte ich zu sublimiren und erhielt in der That dadurch ein schön weisses Sublimat, welches bei 203° C. schmolz. Da die Ausbeute gering war, so suchte ich zunächst grössere Mengen der Säure darzustellen. Zur Erzielung einer besseren Ausbeute brachte ich, wie schon oben erwähnt, den Ester immer nur in kleinen Portionen (à 10 Grms.) mit den entsprechenden Mengen Cyankalium zusammen und liess die Gemenge einige Tage stehen. Die weitere Behandlung war dieselbe, wie vorher. Die Ausbeute betrug im Ganzen etwa acht Grms. reine Säure aus 90,0 Grms. α Monochlorcrotonsäureester, während beträchtliche Mengen einer dickflüssigen braunen Mutterlauge zurückblieben, aus der sich nach längerem Stehen immer wieder etwas Säure absetzte, die durch Sublimation gereinigt wurde. Die mit den schneeweissen, constant bei 203° C. (uncorr.) schmelzenden Krystallen ausgeführten Verbrennungen ergaben Zahlen, welche genau auf die Formel $C_5H_6O_4$ stimmen.

I. 0,4202 Grm. Substanz gaben
0,7116 „ CO_2 entsprechend 46,16% C.
0,1766 „ H_2O „ 4,66% H.

II. 0,2731 „ Substanz gaben
0,46 „ CO_2 entsprechend 45,91% C.
0,1169 „ H_2O „ 4,72% H.

	Gefunden:		Berechnet:
	I.	II.	
C =	46,16.	45,91%.	46,15%.
H =	4,66.	4,72%.	4,61%.

Dem Schmelzpunkt nach kann es keinem Zweifel unterliegen, dass diese Säure Mesaconsäure ist, für welche nach den Bestimmungen von Swarts der Schmelzpunkt zu 202° C. angegeben wird. — In gleicher Weise stimmen auch alle andern Eigenschaften unserer Säure mit denen der Mesaconsäure auf das vollkommenste überein; und endlich habe ich noch aus der gereinigten Säure durch Einwirkung von concentrirter Bromwasserstoffsäure bei 100° C. das Bromwasserstoffadditionsproduct dargestellt, welches sich durch seinen Schmelzpunkt = 148° C. als Citrabrombrenzweinsäure documentirt.

Während bei den im Vorhergehenden beschriebenen Versuchen die Einwirkung des Cyankalium's auf den Ester stets in der Kälte stattgefunden hatte, stellte ich nun eine andere Versuchsreihe an, in welcher die Gemische von 10 Grms. Ester mit 9 Grms. Cyankalium in wässerig-alkoholischer Lösung theils im offenen Gefäss am Rückflusskühler acht Stunden gekocht, theils in Röhren eingeschmolzen und acht Stunden lang in einem mit Kochsalz versetzten Wasserbade erhitzt wurden. Beide Versuchsweisen führten, als die erhaltenen Cyanverbindungen verseift wurden, ebenfalls, was das krystallisirende Reactionsproduct anbetrifft, wesentlich zu Mesaconsäure, nur war in diesen Fällen die Menge der, als nicht krystallisirende, braune, syrupöse Masse zurückbleibenden, theilweise wohl verharzten Producte eine noch grössere und dem entsprechend die Ausbeute an Mesaconsäure eine noch geringere, als bei den Ver-

suchen, in welchen die Umsetzung in der Kälte ausgeführt war.

Wenn auch mit diesen Versuchen auf das schlagendste nachgewiesen ist, dass Mesaconsäure entsteht, so war doch die Ausbeute so gering, dass man nicht den Schluss ziehen kann, es habe sich dieselbe als alleiniges Product gebildet. Denn wenn sich aus den braunen syrupartigen Rückständen auch immer noch geringe Mengen Mesaconsäure ausschieden, so erhielt ich doch Alles in Allem gerechnet aus 90 Grms. Chlorcrotonsäureester nicht mehr als höchstens 15 Grms. Mesaconsäure, während bei glattem Verlauf der Reaction theoretisch aus 90 Grms. Ester nahezu 80 Grms. der zweibasischen Säure von der Formel $C_5H_6O_4$ zu erwarten gewesen wären. Die syrupförmig gebliebene Säure characterisirt sich wesentlich dadurch, dass sie sich bei längerem Erwärmen auf 130° C. zersetzt und Kohlensäure entwickelt, welche Eigenschaft die Crotaconsäure auch hat. Es liegt daher zumal bei der von Claus u. Wasowicz für die Crotaconsäure nachgewiesenen Unbeständigkeit die Vermuthung sehr nahe, dass durch Umlagerung erst secundär die Mesaconsäure entstanden ist. Desshalb war es meine Aufgabe, nach einem Wege zu suchen, auf welchem die Bildung der zweibasischen Säure unter solchen Umständen stattfindet, bei welchen die Vorbedingungen zu solcher Umlagerung möglichst vermieden werden. An die Darstellung der freien Cyancrotonsäure aus ihrem Kalisalze durch Abscheidung mit Schwefelsäure war, wie aus den von Claus und Wasowicz gemachten Erfahrungen vorauszusehen war, nicht zu denken.

Dafür bot aber das Verhalten des cyancrotonsauren Kali beim Behandeln mit Schwefelsäure einen Weg, um ohne Erhitzen zu der zweibasischen Säure zu gelangen. Denn nach dem Ausschütteln mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt ein saures Ammoniaksalz, dessen Entstehung entsprechend der Gleichung:

$$C_3H_4\begin{matrix}CN\\COOH\end{matrix} + 2H_2O = C_3H_4\begin{matrix}COONH_4\\COOH\end{matrix}$$

stattfindet. Dieses Salz ist in Aether unlöslich und lässt sich daher durch Zusammenreiben mit Aether oder durch Fällen seiner alkoholischen Lösung mit Aether von den ihm anhaftenden Schmieren befreien. Aus der weingeistigen Lösung fällt es durch Aether in Form weisser seideglänzender Krystallblättchen, die beim Uebergiessen mit Kalilauge schon in der Kälte Ammoniak entwickeln. Durch Zersetzen des Salzes mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen der sauren Masse mit Aether glaubte ich natürlich von vorneherein ebenfalls Mesaconsäure zu erhalten; dieses ist aber nicht der Fall! Sondern nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt ein heller dicker Syrup, der anfangs nicht zum Krystallisiren zu bringen ist, und erst nach vierwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure Krystallmassen auszuscheiden beginnt.

Einen Theil des Syrups, den ich mit Wasser aufgenommen hatte, versuchte ich andererseits auf dem Wasserbade zur Trockene einzudampfen. Nach dreitägigem Erhitzen erhielt ich nach dem Erkalten eine Krystallmasse, die über 150° C. schmolz, während der Schmelzpunkt der oben erwähnten, durch Stehen des Syrups

über Schwefelsäure erhaltenen Krystalle bei 80° lag. Dieser Schmelzpunkt, sowie das Verhalten des Syrups beim Erhitzen mit Wasser stimmten für die Citraconsäure, welche unter diesen Bedingungen in die bei 161° C. schmelzende Itaconsäure übergeht. Auch die ausgeführte Verbrennung ergab die für diese Säuren erforderliche procentische Zusammensetzung. 0,3457 angewandter Substanz enthielten:

Berechnet:	Gefunden:
C = 46,153 %	46,14 %
H = 4,615 %	4,71 %.

Diese Säuren erhielt ich später auch durch Zersetzen des rückständigen Esterwassers mit Schwefelsäure neben α Chlorcrotonsäure, von welcher ich sie durch Destillation mit Wasserdämpfen trennte.

Durch Eindampfen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure auf dem Wasserbade suchte ich das Bromwasserstoffadditionsproduct der Säure darzustellen, erhielt aber, wie dies für die Citraconsäure angegeben ist, Mesaconsäure, während sich mit rauchender Bromwasserstoffsäure in der Kälte Citrabrombrenzweinsäure, vom Schmelzpunkt 148° C., bildete. Da die Salze der Citraconsäure und Mesaconsäure bekannt sind, so nahm ich von deren Darstellung Abstand und ging sofort zu der Behandlung des β Monochlorcrotonsäureesters mit Cyankalium über.

Einwirkung von Cyankalium auf β Monochlorcrotonsäureaethylester.

Zugleich mit den ersten Versuchen, welche ich mit α Monochlorcrotonsäureester ausführte, hatte ich einen Kolben mit 50 Grms. β Chlorcrotonsäureester und 44 Grms. Cyankalium in wässerigalkoholischer Lösung, so wie oben beschrieben, beschickt. Trotzdem diese Mischung beinahe vier Monate, während welcher Zeit ich die vorher beschriebenen Versuche ausführte, stehen blieb, war die Umsetzung doch keine vollkommene. Denn auf Zusatz von Wasser zu einer herausgenommenen Probe trat noch immer eine Trübung durch ausgeschiedenen Ester auf. Dass diese Trübung so lange und so stark auftrat, war, wie ich später bemerkte, eine Folge von beigemischtem Chlorisocrotonsäureester, da sich die β Chlorcrotonsäure von der Chlorisocrotonsäure durch Destillation mit Wasserdämpfen nur schwer völlig trennen lässt. Am Boden des Kolbens hatte sich eine ziemliche Menge Chlorkalium abgeschieden. Die, von diesem mit wenig Alkohol abgewaschenen Niederschlage abfiltrirte, Flüssigkeit dampfte ich auf dem Wasserbade zur Trockene ein, wobei wiederum ein starker Geruch nach Ammoniak auftrat.

Durch Auskochen mit Alcohol und Fällen mit Aether erhielt ich aus dem dunkelbraun gefärbten, fein pulverisirten Rückstande ein weisses körniges Kalisalz, welches aus Wasser in weissen glänzenden Blättchen

krystallisirte. Einen Theil des ungereinigten Salzes hatte ich, um die Cyangruppe in die Carboxylgruppe überzuführen, gleich mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler zur Verseifung gebracht. Durch die Beigabe von Alkohol wurde das beim Kochen mit Kalilauge häufig auftretende Stossen vermieden. Nach dreitägigem Kochen war die Ammoniakentwickelung beendigt. Die mit zwei Theilen Schwefelsäure und einem Theile Wasser versetzte Flüssigkeit lieferte nach dem Ausschütteln mit Aether und Abdunsten der ätherischen Lösung eine gelbe syrupdicke Masse, aus der sich beim Stehen über Schwefelsäure Krystalle absetzten. Der Schmelzpunkt derselben lag ungefähr bei 160° C.; es war also der Hauptsache nach die von Beuttel untersuchte Tricarballylsäure, die aber mit geringen Mengen einer anderen Säure vermengt sein musste, da sich das Pulver beim Erhitzen über 130° C. schwärzte, was die reine Tricarballylsäure nicht thut. Die Bildung der Tricarballylsäure glaube ich dem beigemischten Chlorisocrotonsäureester zuschreiben zu müssen, da bei später ausgeführten Versuchen mit ganz reinem β Chlorcrotonsäureester diese Säure nicht erhalten wurde. Ihre Trennung von der beigemengten Säure durch fraktionirte Fällung liefert aber so geringe Ausbeute, dass ich zur Erlangung derselben den von Claus und Wasowicz angegebenen Weg durch Zersetzen des saueren Ammoniaksalzes einschlug.

Das mit Aether aus alkoholischer Lösung gefällte β cyancrotonsaure Kali wurde in wenig Wasser aufgenommen, mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure angesäuert und die sauere Masse mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem

Verdunsten des Aethers hinterbliebene Syrup erstarrte zu einer harten Krystallmasse, die ich abpresste, in Alkohol aufnahm und mit Aether fällte. Eine Probe des so gereinigten Salzes entwickelte mit Kalilauge, wie erwartet, schon in der Kälte Ammoniak. Den ganzen Niederschlag löste ich nun in wenig Wasser, setzte Schwefelsäure im Ueberschuss hinzu und schüttelte die Flüssigkeit mit Aether aus. Der Aether hatte sich nach 24 Stunden vollkommen verflüchtigt. Der Rückstand bildete eine klare dickflüssige Masse, die erst nach neunwöchentlichem Stehen über Schwefelsäure zu einer glasigen Krystallmasse erstarrte, welche den Schmelzpunkt 119° C. hatte.

Da die Ausbeute eine sehr geringe war, so musste ich von neuem zu der sehr zeitraubenden Darstellung*) des β Chlorcrotonsäureesters schreiten.

*) Die vollständige Trennung der β Chlorcrotonsäure von der Chlorisocrotonsäure kann nämlich nur durch längere Destillation der Reactionsproducte von Phosphorpentachlorid und Acetessigester (s. S. 11) mit Wasserdämpfen erreicht werden, wodurch stets ein Verlust an β Chlorcrotonsäure bedingt wird, da diese, wenn auch in weit geringerem Maasse als die Chlorisocrotonsäure, ebenfalls mit Wasserdämpfen flüchtig ist. Aus den filtrirten Destillationsrückständen dann die β Chlorcrotonsäure rein zu gewinnen, hat man zwei Verfahren: Entweder man zieht die Rückstände mit Aether aus, wodurch bei der bedeutenden Menge Aether, welche wegen der grossen Rückstände angewandt werden muss, viel Schmiere mit aufgelöst wird, die durch Umkrystallisiren oder Sublimation zu entfernen ist, — oder man neutralisirt die Rückstände mit kohlensaurem Natron, dampft das ganze zur Trockene ein, extrahirt das chlorcrotonsaure Kali mit Alkohol, dampft den

Aus 660 Grms. Acetessigester gewann ich ungefähr 45 Grms. reinen β Chlorcrotonsäureester, welcher in kleinen Portionen von 10 Grms. mit Cyankalium in wässerig-alkoholischer Lösung behandelt wurde. Die frühere Beobachtung, dass die Umlagerung eine sehr lange Zeit beanspruche, war für diesen von Chlorisocrotonsäure absolut befreiten Ester nicht zutreffend. Denn nach zwei Tagen war die Umsetzung so gut wie beendigt, da auf Zusatz von Wasser nur noch eine sehr schwache Trübung der vom ausgeschiedenen Chlorkalium abfiltrirten Flüssigkeit eintrat. Nachdem der Alkohol abgedampft war, wurden von dem rohen braunen Produkte, das wesentlich cyancrotonsaures Kali ist, 10 Grms. mit alkoholischer Kalilauge durch eintägiges Kochen am Rückflusskühler verseift. Das in Lösung befindliche Kalisalz wurde dann eingedampft, bis aller Alkohol verjagt war, mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterblieb eine krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt bei 80° C. lag.

Zu gleicher Zeit hatte ich eine andere Portion des rohen cyancrotonsaueren Kali's durch mehrtägiges Kochen mit alkoholischer Kalilauge zur Verseifung gebracht. Die hieraus erhaltene Säure zeigte, ohne dass sie weiter gereinigt war, direkt den Schmelzpunkt 197° C.,

---

letzteren ab, zersetzt den Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und schüttelt mit Aether aus. Die nach dem Abdunsten aus der ätherischen Lösung zurückbleibende Säure kann alsdann sofort nach einmaligem Umkrystallisiren zur Esterdarstellung verwandt werden.

und nach dem Reinigen durch Sublimation stieg derselbe auf 203° C.

Im ersten Falle war also Citraconsäure entstanden, während im zweiten Falle ohne Zweifel in Folge des längeren Kochens mit alkoholischer Kalilauge das citraconsauere Kali in mesaconsaueres Kali übergeführt worden war.

Auch für die β Cyancrotonsäure habe ich in einer anderen Versuchsreihe das Verseifen mit Kali umgangen: Zu dem Ende wurde, ganz analog übrigens den oben beschriebenen Versuchen mit α Cyancrotonsäure, 10 Grms. der rohen Masse von cyancrotonsauerem Kali, nachdem sie mit Aether übergossen war, vorsichtig*) mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die ausgeschüttelte wässerige Lösung wurde darauf vom Aether getrennt und letzterer abgedunstet. Der Rückstand lieferte nach dreitägigem Stehen das krystallinische sauere Ammoniaksalz der Citraconsäure.

Aus den im Vorstehenden beschriebenen Versuchen geht demnach unzweifelhaft hervor, dass aus der α und β Chlorcrotonsäure durch Behandeln mit Cyankalium und Verseifen der entstandenen Cyanverbindungen dieselben Producte erhalten werden. Je nachdem nämlich die

*) Besondere Vorsicht beim Zusetzen von Schwefelsäure ist deshalb geboten, weil ein Ueberschuss derselben die Verseifung des cyancrotonsaueren Kali's weiter führt, und man so in den Aether ein sehr schwer zur Krystallisation zu bringendes Gemisch von der Citraconsäure und dem Zersetzungsprodukt der Cyancrotonsäure erhält, welches durch Aufnahme von Wasser in das sauere citraconsauere Ammoniak übergeht.

Verseifung vorgenommen wird, bilden sich als krystallinische Produkte Citraconsäure, Mesaconsäure und saures citraconsaures Ammoniak (unter bestimmten Umständen auch Itaconsäure), während das Hauptprodukt immer eine braune ölartige, nicht (?) oder nur sehr schwer krystallisirende Säure darstellt, welche die gleiche Zusammensetzung $C_5H_6O_4$ hat, aber die charakteristische Eigenschaft besitzt, beim Erhitzen auf 130—140° C. Kohlensäure zu entwickeln und dabei in Crotonsäure überzugehen.

Aus diesen dickölligen Präparaten, welche also die Crotaconsaure repräsentiren, schieden sich bei längerem Stehen auch öfter noch Krystallgemenge aus, welche zum Theil den von Wasowicz für die krystallisirte Crotaconsäure angegebenen Schmelzpunkt 119° C. zeigten, deren Schmelzpunkt aber im Allgemeinen von 95—125° C. schwankt. Erhitzt man diese Krystalle im Destillirkölbchen auf 130° C., so entwickelt sich Kohlensäure und Crotonsäure destillirt über: Nach einiger Zeit hört die Kohlensäureentwickelung auf und im Destillirkölbchen ist in Form eines braunen Oeles ein grosser Theil der angewandten Substanz zurückgeblieben, der bald wieder zu einer krystallinischen Masse erstarrt, welche sich bei genauerer Untersuchung als ein Gemenge von Citraconsäure und Mesaconsäure erkennen liess. Dass die Mesaconsäure (und natürlich ebenso die Itaconsäure) nicht als primäres direkt aus den Cyancrotonsäuren entstehendes Produkt betrachtet werden kann, sondern erst als sekundäres Derivat der Citraconsäure aufgefasst werden muss, geht wohl, abgesehen von dem,

was wir sonst über die leichte Umlagerung dieser Säuren wissen, aus meinen Versuchen direkt und unzweifelhaft hervor. Welche von den beiden andern Säuren aber als primär von der Cyancrotonsäure derivirend anzusehen ist, ob die krystallisirende Citraconsäure, oder ob die syrupförmige Crotaconsäure, darüber einen einigermassen sichern Schluss zu ziehen, dürfte kaum möglich sein. Allerdings ist es nicht grade wahrscheinlich, dass sich die Citraconsäure unter dem Einfluss von alkoholischer Kalilauge in ein leichter zersetzliches Isomeres, das so leicht Kohlensäure abspaltet, umlagern soll, ohne dass diese leicht eintretende Kohlensäureabspaltung schon unter dem Einfluss des Kali erfolgt; Ebenso spricht auch der Umstand gegen die Umlagerung der Citraconsäure in Crotaconsäure, dass wir bis jetzt die gleiche Reaction für die reine Citraconsäure nicht kennen. Dann aber deuten andererseits wieder einzelne meiner Versuche, die ich jedoch im Vorstehenden nicht besonders hervorgehoben habe, darauf hin, dass bei möglichst vorsichtigem Arbeiten und bei Vermeidung aller solcher Umstände, die sonst Umsetzungen begünstigen, (wie z. B. wenn man das möglichst durch Aether im Extractionsapparat gereinigte cyancrotonsaure Kali nur einen Tag durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler verseift) die Ausbeute an Citraconsäure grösser, die an der syrupartigen Säure dagegen zurückgedrängt wird. Vielleicht ist das Richtige mit der Annahme getroffen, dass ein Uebergang von der einen in die andere Säure gar nicht stattfindet, sondern dass schon in der Cyancrotonsäure Umlagerungen stattfinden, wie dies für das Cyanallyl bereits bekannt ist.

Für die Frage nach der Verschiedenheit oder Identität der α und β Chlorcrotonsäure können die Resultate der Cyanreaktion, wie aus dem oben Gesagten zur Genüge hervorgehen dürfte, zu keinem Entscheid führen. Freilich hatte ich anfangs geglaubt, dass sich in der Leichtigkeit, mit der die Umsetzungen von α und β Chlorcrotonsäureester mit Cyankalium erfolgen, Unterschiede dokumentirten; allein weitere Versuche bewiesen, dass die langsamere Umsetzung für den β Chlorcrotonsäureester nur dann eintrat, wenn derselbe mit Chlorisocrotonsäureester verunreinigt war. Und ebenso hat sich der vermeintlich gefundene Unterschied in der Löslichkeit der beiden Kalisalze der Cyancrotonsäuren in absolutem Alkohol als Irrthum herausgestellt.

Es stand mir noch genügendes Material zu Gebote, um die Reaction von Kalihydrat, welche die Bildung von Tetrolsäure betrifft, auf die beiden Säuren nebeneinander vornehmen zu können. Der Verlauf der Versuche war so, wie er von Sarnow (Annal. d. Chem. u. Pharm. 164, 97) und Geuther (Journal f. pract. Chem. 1871, 431) geschildert worden ist. Während die Kalischmelze der α Chlorcrotonsäure allmälig aus dem dickflüssigen in den flüssigen Zustand überging und wieder langsam dicker und schliesslich fest zu werden anfing, entwickelte die β Chlorcrotonsäureschmelze schon bei 100° C. so grosse Mengen Kohlensäure, dass ich den Silbertiegel, in dem sich die Schmelze, die überzusteigen drohte, befand, mit einem grösseren vertauschen musste. Als nach fünfstündigem Erhitzen die Schmelzen in Salzsäure aufgenommen wurden, löste sich die α Chlorcrotonsäure-

schmelze ohne Aufbrausen auf und lieferte nach dem Ausschütteln mit Aether und Abdunsten desselben unveränderte α Chlorcrotonsäure. Die β Chlorcrotonsäureschmelze dagegen löste sich unter Aufbrausen auf und gab Tetrolsäure vom Schmelzpunkt 76° C.

Ein weiterer allerdings nicht besonders wesentlicher Unterschied dieser beiden Säuren liegt in dem verschiedenen Aussehen ihrer Sublimate, sowie in der Verschiedenheit ihrer Schmelzpunkte. Die α Chlorcrotonsäure schmilzt bei 96°—97° C. und sublimirt in breiten, dünnen, durchsichtigen, perlmutterglänzenden lancetteförmigen Nadeln, die sich beim Sammeln an einander ballen. Das Sublimat der β Chlorcrotonsäure aber besteht aus weissen, rundlichen, undurchsichtigen langen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 93°- 94° C. liegt. In physiologischer Beziehung dürfte es noch von Interesse sein, dass die β Chlorcrotonsäure in wässeriger Lösung auf die Haut gebracht schwach Blasen ziehend wirkt, was bei der α Chlorcrotonsäure nicht beobachtet wurde.

Wenn es also auch vermittelst der Cyankaliumreaktion nicht gelungen ist, die Verschiedenheit der beiden Säuren nachzuweisen, so bieten sich uns, trotz der nicht abzuleugnenden Annäherungen und Uebereinstimmungen in ihrem sonstigen Verhalten, doch so viele Anhaltspunkte für ihre Verschiedenheit, dass dieselbe für erwiesen gehalten werden muss.

Die in Vorstehendem beschriebenen Untersuchungen sind im chemischen Laboratorium der Universität Freiburg auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. Ad. Claus ausgeführt worden.

Möge es mir erlaubt sein, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Ad. Claus, sowie Herrn Professor Dr. C. Willgerodt für die mir bei meinen Arbeiten in so liebenswürdiger Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B., im Juli 1882.

C. Kipp.